

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 APR 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

~~This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.~~

出願年月日
Date of Application:

2000年 3月 2日

出願番号
Application Number:

特願2000-057453

出願人
Applicant(s):

日本碍子株式会社

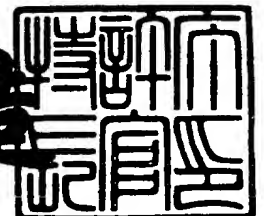
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3026483

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03160

【提出日】 平成12年 3月 2日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C01B 33/34
B01D 71/02

【発明の名称】 多孔質基体、ゼオライト複合膜及びその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 富田 俊弘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 中村 真二

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質基体、ゼオライト複合膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 T P A（テトラプロピルアンモニウムイオン）／S i O₂のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトからなることを特徴とする多孔質基体。

【請求項2】 T P A（テトラプロピルアンモニウムイオン）／S i O₂のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトからなることを特徴とする多孔質基体。

【請求項3】 ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、T P A（テトラプロピルアンモニウムイオン）／S i O₂のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜。

【請求項4】 鋳型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有し、且つ該ゼオライト膜と同じ鋳型剤を含有するとともに、T P A（テトラプロピルアンモニウムイオン）／S i O₂のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体。

【請求項5】 成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鋳型剤を含有するとともに、T P A（テトラプロピルアンモニウムイオン）／S i O₂のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鋳型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法。

【請求項 6】 ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜。

【請求項 7】 鑄型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有し、且つ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体。

【請求項 8】 成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質基体、ゼオライト複合膜及びゼオライト複合膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、基体、基材表面にゼオライト膜を成膜してなるゼオライト複合膜が知られており、その製造方法についても、種々の方法が提案されている。

特開昭59-213615号公報においては、ゼオライト膜の基体として、ガラス、ムライト、及びコーディエライト系セラミックス、アルミナ、シリカ等並

びに無機質を金属その他の基材に被覆したもの等を使用したことが記載されている。

【0003】 特開昭60-28826号公報には、かご型ゼオライトの薄膜を金属、無機物又は高分子物質の多孔質支持体の一表面に合体してなる複合膜が記載されている。そして、支持体としては、特にゲル物質と親和性の高いものを用いて良好な結果が得られており、例えばコーニンググラスワークス社製のNo. 7930又は一般にバイコールガラスと称されるものが支持体として特に好ましいことが記載されている。

特開平1-148771号公報は、モノリシックセラミック支持体の表面にゼオライトを結晶化する方法に関するもので、45-4wt%シリカ、8-45wt%アルミナ、及び7-20wt%マグネシアからなる酸化物組成を有するモノリシック支持体が記載され、具体的には、きん青石、ガラス、またはガラスセラミックの焼結モノリシック支持体が記載されている。

【0004】 特開平6-32610号公報は、A型またはフォージャサイト型ゼオライト膜の製造方法に関するもので、酸化けい素を主成分とする物質からなる基板を開示している。この方法は、基板への密着性が悪い問題を改善することを目的とし、基板自体がゼオライト膜の原料であり、かつ基板表面がゼオライト膜化されるため、合成と添着を同時に進行させることができ、工程が簡潔化される。具体的にはほうけい酸ガラス、石英ガラス、シリカアルミナ、ムライト等からなる基板が挙げられている。

特開平9-173799号公報は、担持ゼオライト膜の生成方法及び得られた膜に関するもので、担体として、アルミナ、ジルコニアまたは酸化チタンをベースとするセラミック物質、金属、炭素、シリカ、ゼオライト、粘土及びポリマーからなる群から選ばれる無機、有機または混合物質からなるものを開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このように、従来から、基体表面にゼオライト膜を成膜してなるゼオライト複合膜が知られているが、これらの複合膜においては、次のような問題があることが判明した。

すなわち、図 3 に示すように、ゼオライトの熱膨張係数は 2 0 0 ℃ ぐらいまでは非常に小さい値であるが、その後高温になると負の係数を示す、非常に複雑な挙動をする。このため、ゼオライト膜を 2 0 0 ℃ を超える温度で使用する場合には、基体、例えばアルミナ質基体との熱膨張差が極端に大きくなり、ゼオライト膜に熱応力によりクラックを生ぜしめることになる。

【0 0 0 6】 また、ゼオライト膜の種類によっては、合成時に鑄型剤あるいは結晶化促進剤を添加する必要があるものがある。鑄型剤入りのゼオライト膜は 5 0 0 ℃ 程度で仮焼して鑄型剤を除去するが、図 4 の M F I 型ゼオライトの熱膨張曲線に示すように、鑄型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動は鑄型剤なしのゼオライト膜の熱膨張挙動（図 3 の熱膨張曲線及び図 4 の仮焼後の熱膨張曲線）とは非常に異なることから、例えばアルミナ質基体などの基体との熱膨張差が極端に大きくなり、仮焼時において熱応力によりゼオライト膜にクラックが生じることになる。

従って、本発明は、このような従来技術の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、基体表面にゼオライト膜を成膜するにあたり、ゼオライト膜と同一もしくは類似組成の機械的強度に優れた多孔質基体を用いて、両者の熱膨張挙動をほぼ同一とすることにより、ゼオライト膜のクラックを防止することができる多孔質基体、ゼオライト複合膜及びその製造方法を提供することにある。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、T P A（テトラプロピルアンモニウムイオン）／S i O₂のモル比が、0. 0 1 5 以上 0. 0 8 以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトからなることを特徴とする多孔質基体と、T P A（テトラプロピルアンモニウムイオン）／S i O₂のモル比が、0. 0 2 以上 0. 1 2 以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトからなることを特徴とする多孔質基体が提供される。

【0 0 0 8】 次に、本発明によれば、ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、T P A（テトラプロピルアンモニウムイオン）／S i O₂のモル比が、0. 0 1 5 以上 0. 0 8 以下であり、且つ完全

に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜が提供される。

【0009】 また、本発明によれば、鑄型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有し、且つ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体が提供される。

【0010】 更に、本発明によれば、成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法が提供される。

【0011】 更に、本発明によれば、ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜が提供される。

【0012】 また、本発明によれば、鑄型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有し、且つ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体が提供される。

【0013】 更に、本発明によれば、成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】 本発明は、機械的強度に優れた多孔質基体と、上記多孔質基体上にゼオライト膜を成膜したゼオライト複合膜において、ゼオライトの熱膨張挙動、特に鑄型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動が、図3～4に示すように、鑄型剤なしのゼオライト膜に比して非常に異なることを見出したことを基礎として完成したものである。

すなわち、ゼオライト膜の熱膨張係数に近似する熱膨張係数を有する多孔質基体を用いてゼオライト複合膜を製造するだけでは、鑄型剤を除去するために500℃程度で仮焼する際の熱膨張差を解消することはできず、ゼオライト膜にクラックが生じるため、本発明においては、鑄型剤を含有するゼオライト膜と、このゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成され、かつこのゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有する機械的強度に優れた多孔質基体とを用いたものである。

【0015】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の多孔質基体は、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライト、または、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／SiO₂のモル比が0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトからなることが好ましい。

これにより、本発明の多孔質基体は、その強度を1.5MPa以上に向上させることができるため、水熱環境下でも破壊することなく膜を形成できるだけでな

く、膜を形成したのちも膜を破壊することなく、膜の機能を保持することができる。

【0016】 ここで、ゼオライトの結晶相は、X線回折において、 $20 \sim 30^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) の領域にかけてブロードなハローのみで明確なピークを確認できない場合を非晶質とし、わずかでもゼオライトのピークが認められた場合を結晶化途上とし、ゼオライトを示すすべての鋭いピークが明瞭に認められ、ハローがない場合を完全結晶とした。

尚、結晶化途上のゼオライトの場合、X線的に、非晶質を示すハローと、ゼオライトを示す鋭いピークとが重なった複合波形となっている。

【0017】 また、本発明のゼオライト複合膜は、ゼオライト膜と、このゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成される上記多孔質基体とからなるものである。

ここで、ゼオライトとして、従来から、熱膨張が非直線的な異常な挙動を示すものとして、MFI、DOH、DDR、MTN、AFIなどが知られている (Park S.H. et al. Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 105, 1989-1994 を参照)。

【0018】 また、鑄型剤を必要とするゼオライト膜にはMFI型へのTPA (テトラプロピルアンモニウム) の水酸化物や臭化物、BEA型へのTEA (テトラエチルアンモニウム) の水酸化物や臭化物などがあり、鑄型剤入りのゼオライト膜と鑄型剤なしのゼオライト膜とでは、その熱膨張挙動は、図3~4のように大きな相違がある。

したがって、本発明のように、鑄型剤入りのゼオライト膜を被覆する場合には、用いる多孔質基体は同じ鑄型剤入りで、同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものを使用し、一方、鑄型剤なしのゼオライト膜を被覆する場合には、用いる多孔質基体は同じく鑄型剤なしで、同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものを使用する。

【0019】 多孔質基体に被覆するゼオライト膜の製造方法としては、従来公知の方法が採用でき、例えば、水熱合成法、気相輸送法などを用いることができる。

また、多孔質基体の製造方法としては、次の方法が知られており、いずれも用

いることができる。すなわち、

(1) ゼオライト粉末をバインダで固める方法

(2) ゼオライト粉末をバインダで固めた後、化学処理でバインダをゼオライトに転化させる方法

(3) ゼオライト前駆体を成形し加熱処理でゼオライトに転化させる方法

である。

【0020】 上記(1)のバインダ添加法においては、ゼオライトにシリカゾルなどのゾルを添加する方法(特開平2-4445号公報参照)や、ゼオライトにアタパルジャイト系粘土及びカルボキシルメチルセルロースを添加する方法(特開平10-81511号公報参照)を挙げることができる。

上記(2)のバインダレス法においては、ゼオライトにカオリンを添加混合後、焼成し、次いでアルカリ水熱処理することにより、カオリンをゼオライトに転移させる方法(特開平10-101326号公報参照)や、ゼオライトとメタカオリンを混合し、アルカリ処理することにより、メタカオリンをゼオライトに転換させる方法(特開昭52-103391号公報参照)等がある。

【0021】 さらに、上記(3)のゼオライト固相合成法においては、カネマイトにテンプレート(鑄型剤)を混合して、無定形珪酸塩粉末を得、これを成形後加熱処理することにより、MFI等のゼオライトを得る方法(特許第2725720号公報参照)や、TEOSにテンプレートを混合したものを加水分解した後乾燥して無定形珪酸塩粉末を得、これを成形し加熱処理することにより、ゼオライトを得る方法(Shimizu, S., Kiyozumi Y. & Mizukami F. Chem. Lett., 1996, 403-404を参照)などを挙げることができる。

【0022】 なお、熱膨張差によりゼオライト膜において生じるクラックは、8~50オングストローム程度の分子レベルのものであり、SEMでも検出することができない。そこで、本発明においては、上記クラックの測定方法として、下記の方法を用いた。

第一の方法(ローダミン試験)は、ゼオライト膜上にローダミンBを滴下してクラックを可視化し光学顕微鏡で観察する方法である。

第二の方法は浸透気化法で、図5に示すように、トリイソプロピルベンゼン(

T I P B) 分子 1 0 を真空ポンプ 1 2 により吸引し、ゼオライト膜 1 1 を通過させることにより、真空計 1 3 またはガスクロマトグラフでクラックの有無を確認する方法である。

【 0 0 2 3 】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【 0 0 2 4 】

(実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 7：多孔質基体の製造方法 1)

2 0 0 m l テフロンビーカーに、約 3 0 w t % シリカゾル (スノーテックス S、日産化学 (株) 製) と 1 0 % テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液 (和光純薬工業 (株) 製) を加え、T P A (テトラプロピルアンモニウムイオン) / S i O₂ のモル比が表 1 に示すようにそれぞれ調整し、室温で 3 0 分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに 8 0 ℃ に加熱しながら攪拌混練を継続し、水を蒸発させることにより、水分量が 1 0 w t % 以下である無色の乾燥ゲルをそれぞれ得た。得られた乾燥ゲルを X 線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

得られた乾燥ゲルを、メノウ乳鉢にて粉碎し、目開き 3 5 5 μ m メッシュを通過した粉末にした後、全圧 1 t o n で金型一軸プレスを行うことにより、4 m m × 4 m m × 5 0 m m の棒状の成形体をそれぞれ得た。

【 0 0 2 5 】 得られた成形体を、成形体重量の半分量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上にセットし、1 8 0 ℃ のオーブン中で 1 8 時間自生水蒸気圧下で反応させることにより、多孔質基体をそれぞれ得た。

【 0 0 2 6 】 得られた多孔質基体 (実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 7) を、X 線回折で結晶相を調べたところ、M F I 型ゼオライトの多孔体であり、そのゼオライトが X 線的に完全に結晶化していることが判明した。尚、比較例 1 は、ゼオライトでなかった。

次に、得られた多孔質基体 (実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 7) を、8 0 ℃ で十分乾燥させた後、J I S R 1 6 0 1 に従って 4 点曲げ強度を測定した。その結果

を表 1 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

	TPA/SiO ₂ (モル比)	4 点曲げ強度 (MPa)
実施例 1	0. 0 1 5	3. 7
実施例 2	0. 0 2 0	1 3. 6
実施例 3	0. 0 4 0	1 5. 7
実施例 4	0. 0 6 0	8. 6
実施例 5	0. 0 8 0	5. 2
比較例 1	0. 0 0 0	—
比較例 2	0. 0 0 5	0. 5
比較例 3	0. 0 1 0	0. 6
比較例 4	0. 1 0 0	1. 4
比較例 5	0. 1 2 0	0. 9
比較例 6	0. 1 4 0	0. 4
比較例 7	0. 2 0 0	0. 2

【 0 0 2 8 】

(考察：実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 7)

表 1 の結果から、実施例 1 ～ 5 のように、完全に結晶化したゼオライトからなる多孔質基体は、TPA (テトラプロピルアンモニウムイオン) / SiO₂ のモル比を 0. 0 1 5 以上 0. 0 8 以下に調整することにより、3 MP a 以上の強度が発現することが判明した。

【 0 0 2 9 】

(実施例 6 ～ 1 1、比較例 8 ～ 1 0：多孔質基体の製造方法 2)

2 0 0 m l テフロンビーカーに、約 3 0 w t % シリカゾル (スノーテックス S

、日産化学（株）製）と10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液（和光純薬工業（株）製）を加え、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ SiO_2 のモル比が表2に示すようにそれぞれ調整し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながら攪拌混練を継続し、水を蒸発させることにより、水分量が10wt%以下である無色の乾燥ゲルをそれぞれ得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

得られた乾燥ゲルを、メノウ乳鉢にて粉碎し、目開き355 μm メッシュを通過した粉末にした後、全圧1tonで金型一軸プレスを行うことにより、4mm×4mm×50mmの棒状の成形体をそれぞれ得た。

【0030】 得られた成形体を、成形体重量の半分量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上にセットし、130℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させることにより、多孔質基体をそれぞれ得た。

【0031】 得られた多孔質基体（実施例6～11、比較例8～10）を、X線回折で結晶相を調べたところ、比較例9～10は、MFI型ゼオライトの多孔体であり、実施例6～11は、MFI型ゼオライトと非晶質からなる結晶化途上のゼオライト多孔体であった。尚、比較例8は、ゼオライトで無かった。

次に、得られた多孔質基体（実施例6～11、比較例8～10）を、80℃で十分乾燥させた後、JIS R1601に従って4点曲げ強度を測定した。その結果を表2に示す。

【0032】

【表 2】

	TPA/SiO ₂ (モル比)	4点曲げ強度(MPa)
実施例 6	0.02	1.8
実施例 7	0.04	5.7
実施例 8	0.06	14.1
実施例 9	0.08	13.2
実施例 10	0.10	4.7
実施例 11	0.12	2.3
比較例 8	0.00	—
比較例 9	0.14	1.2
比較例 10	0.20	0.2

【0033】

(考察：実施例 6～11、比較例 8～10)

表 2 の結果から、実施例 6～11 のように、結晶化途上のゼオライトからなる多孔質基体は、TPA (テトラプロピルアンモニウムイオン) / SiO₂ のモル比を 0.02 以上 0.12 以下に調整することにより、1.5 MPa 以上の強度が発現することが判明した。

【0034】

(実施例 12：ゼオライト複合膜の製造方法 1)

10% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液 (和光純薬工業 (株) 製) 15.26 g と テトラプロピルアンモニウムブロミド (和光純薬工業 (株) 製) 2.00 g を混合し、さらに蒸留水を 49.85 g、約 30 wt % シリカゾル (スノーテックス S、日産化学 (株) 製) 6.00 g を加えて、室温で 30 分間 マグネティックスターラーで攪拌した成膜用のゾルを調整した。

【0035】 このゾルを、テフロン内筒付ステンレス製 100 ml 耐圧容器中に入れ、実施例 3 の多孔質基体に浸漬させ、180℃のオーブン中で 18 時間反

応させた。反応後の断面を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、図1の走査電子顕微鏡（SEM）写真に示すように、多孔質のゼオライト基体上に約17 μm の緻密層が形成されており、図2に示す通り、X線回折からこの緻密膜がMFI型ゼオライトの膜であることが確認された。

以上のようにして得たゼオライト複合膜中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3に示すように、ローダミン試験でクラックが認められず、またトリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト複合膜であることが確認できた。

【0036】

（実施例13：ゼオライト複合膜の製造方法2）

実施例7の多孔質基体を、実施例12と同様のゾルに浸漬し、テフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に入れ、180℃のオーブン中で18時間反応させた。反応後の断面をSEMで観察したところ、多孔質基体上に実施例3と同様の緻密層が形成されており、X線回折からMFI型ゼオライトの膜であることが確認された。また、成膜前には非晶質であった基体部分も、成膜処理によりMFI型ゼオライトに転化しており、ゼオライト多孔質基体上にゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜中間体を得た。

以上のようにして得たゼオライト複合膜中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められず、またトリイソプロピルベンゼン（TIPB）の浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト複合膜であることが確認された。

【0037】

（比較例11）

実施例12と同様に調整したゾルに多孔質アルミナを浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ

、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0038】

(比較例12)

実施例12と同様に調整したゾルに多孔質窒化珪素を浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0039】

(比較例13)

実施例12と同様に調整したゾルに多孔質ムライトを浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0040】

(比較例14)

実施例12と同様に調整したゾルに多孔質シリカガラスを浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0041】

(比較例15)

実施例12と同様に調整したゾルに多孔質コーディエライトを浸漬し、実施例

1 2 と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 5 0 0 ℃まで昇温し 4 時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表 3 のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

	実施例12	実施例13	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
クラック	無	無	有	有	有	有	有
TIPB分子	阻止	阻止	通過	通過	通過	通過	通過

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、基体表面にゼオライト膜を成膜するにあたり、ゼオライト膜と同一もしくは類似組成の機械的強度に優れた多孔質基体を用いることにより、両者の熱膨張挙動をほぼ同一としたので、ゼオライト膜にクラックが生じないゼオライト複合膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 2 で得られたゼオライト複合膜の断面における粒子構造を示す SEM 写真である。

【図 2】 M F I 型ゼオライト膜であることを示す X 線回折結果を示すグラフである。

【図 3】 M F I 型ゼオライトの熱膨張曲線を示すグラフである。

【図 4】 M F I 型ゼオライト及びアルミナの熱膨張曲線を示すグラフである。

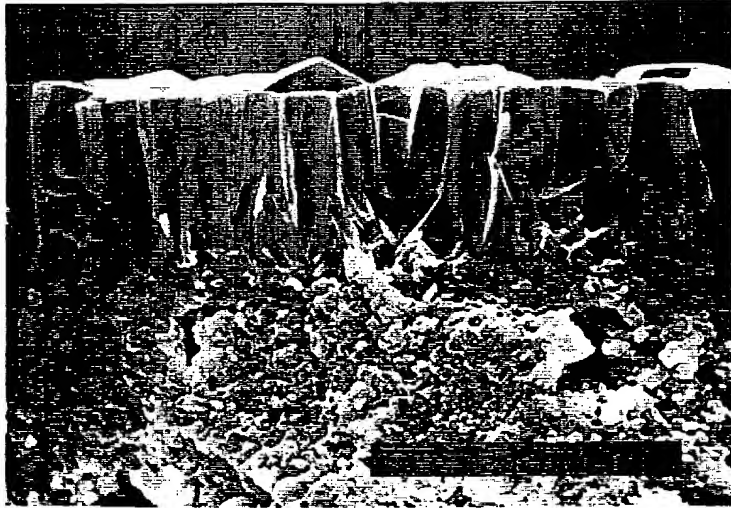
【図 5】 浸透気化法によるクラック測定方法を示す概要図である。

【符号の説明】

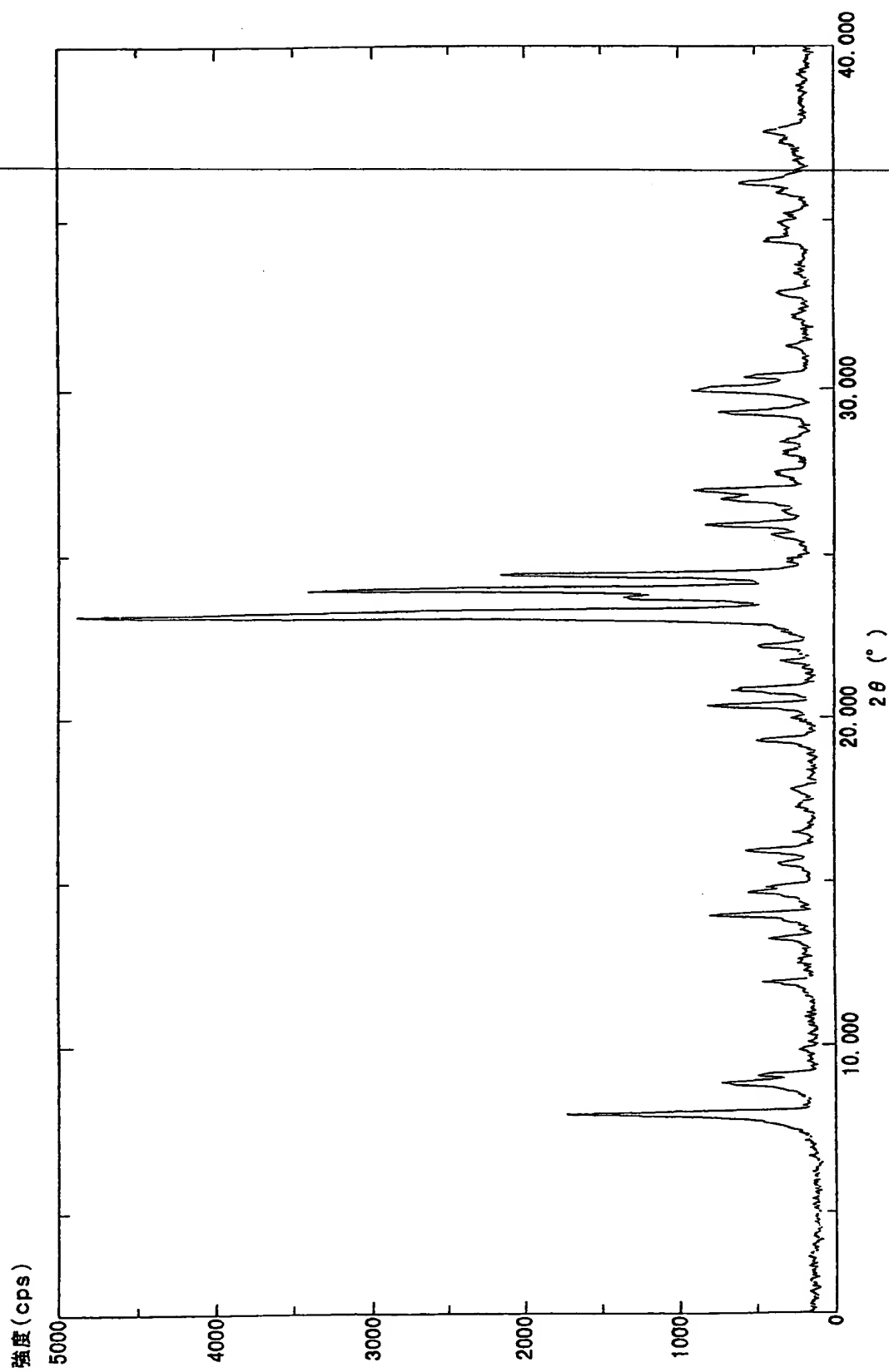
1 0 …トリイソプロピルベンゼン (T I P B) 溶液、 1 1 …ゼオライト膜、 1 2 …真空ポンプ、 1 3 …真空計。

【書類名】 図面

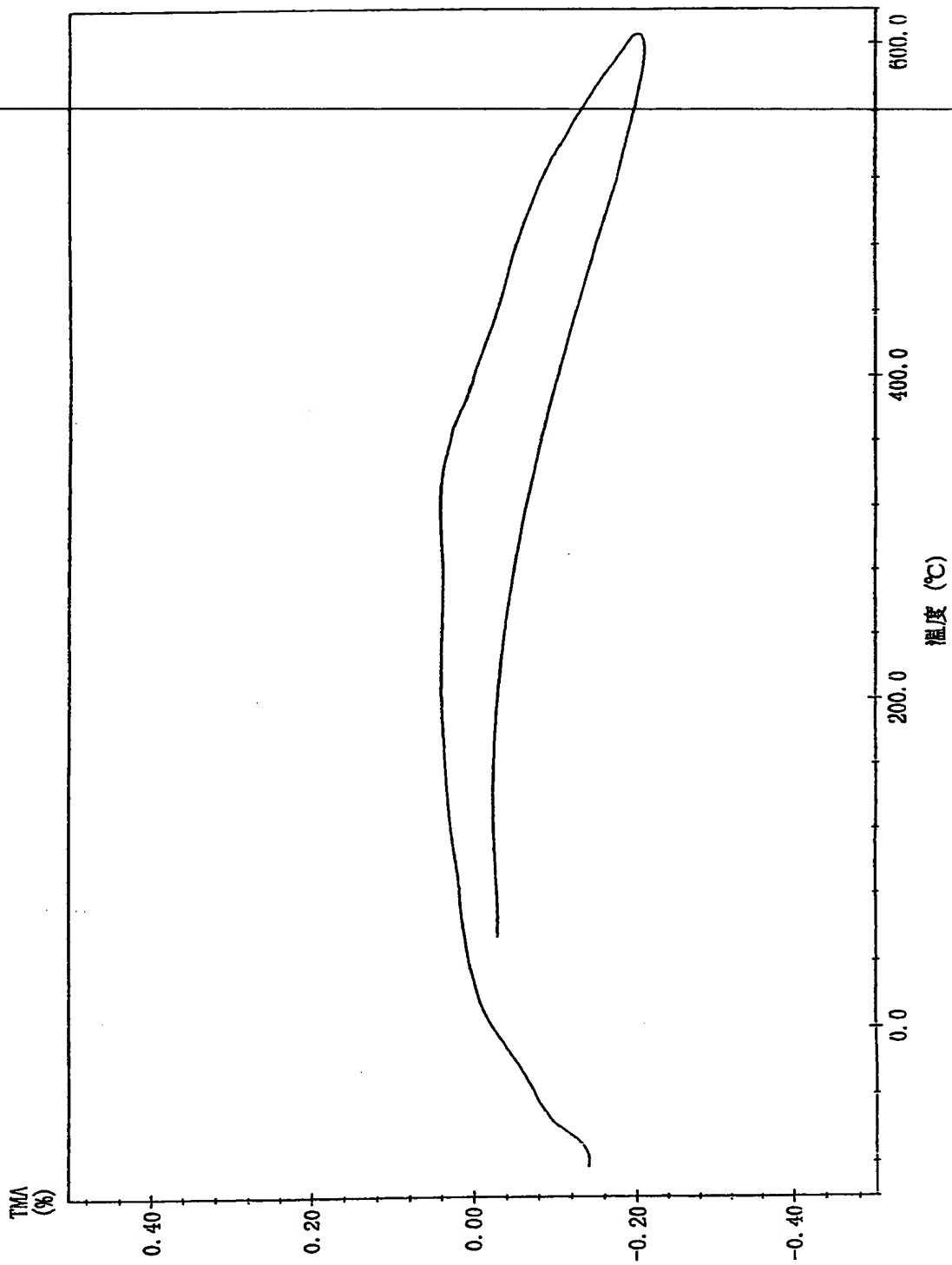
【図1】



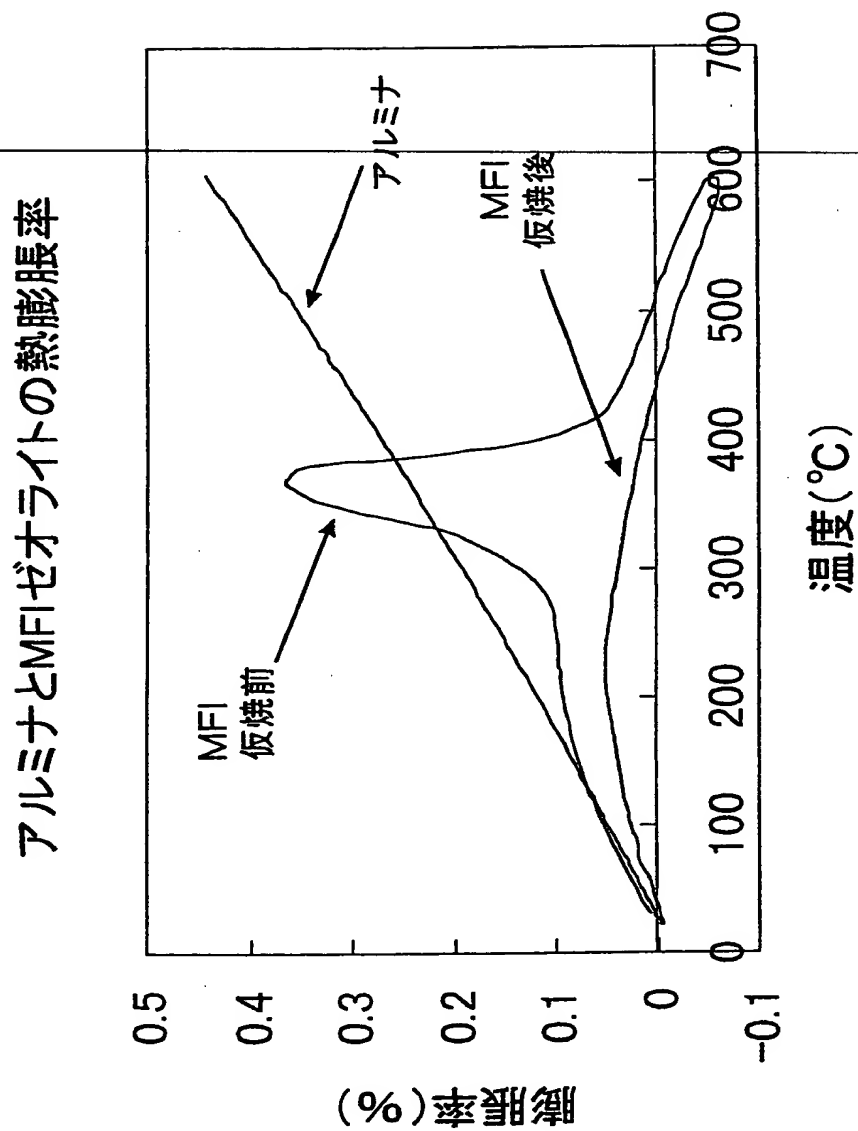
【図 2】



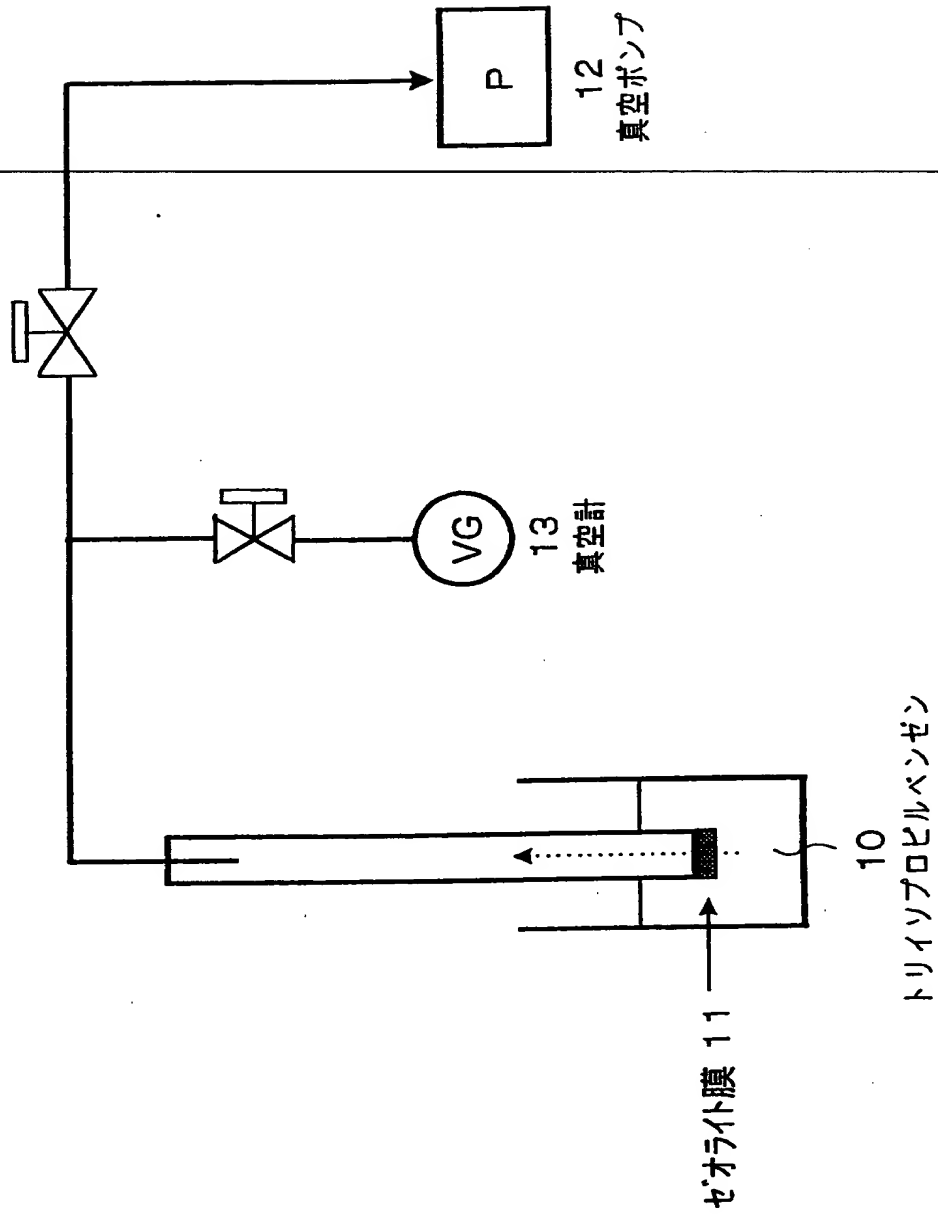
【図 3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基体表面にゼオライト膜を成膜するにあたり、ゼオライト膜のクラックを防止することができる多孔質基体、ゼオライト複合膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 T P A (テトラプロピルアンモニウムイオン) / S i O₂のモル比が、0. 0 1 5以上0. 0 8以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライト又は、T P A (テトラプロピルアンモニウムイオン) / S i O₂のモル比が、0. 0 2以上0. 1 2以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトからなる多孔質基体である。ゼオライト膜と、ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、多孔質基体上にゼオライト膜が成膜されてなるゼオライト複合膜である。成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有する多孔質基体を用い、多孔質基体上にゼオライト膜を被覆した後仮焼して、ゼオライト膜と多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、多孔質基体上にゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜の製造方法である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 6 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
氏 名 日本碍子株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)